

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ МЕТОДОМ
РИТВЕЛЬДА НА СТАДИИ ТВЕРДЕНИЯ**

К.С. Гаусс

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.И. Гныря

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: gauss.ksyu@mail.ru

**QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS BY THE RIETVELD METHOD CEMENT STONE
HARDENING ON STAGE**

K.S. Gauss

Scientific Supervisor: DSc, Professor A.I. Gnyrya

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: gauss.ksyu@mail.ru

Abstract. *The article presents the results of the quantitative research phase content in the cement stone by the Rietveld method on the curing stage in the range of 6 – 61 hours at temperatures of 40, 50, 70 °C. It was found that the major phases include test cement stone Tobermorite, Deliate, $m\text{Ca}n\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$, where $m = 5$ or 3 and $n = 3$ or 1 . Phase content was evaluated on the contribution of the individual phases in the integrated intensities calculated, which in turn, is compared with the experimental diffraction pattern. There were also evaluated the mass fractions of phase gratings. Time and temperature isothermal hardening have a significant influence on the structuring of cement stone.*

В бетонах различного типа основным связующим является цементный камень, портландцемент. Структурирование цементного камня на начальных стадиях твердения – это сложный многостадийный процесс. На качественном уровне механизмы твердения бетонов являются разработанными. Выделяются стадии: 1) гидролиза (15 мин); 2) индукционный период (до 4 часов); 3) период интенсивных химических реакций (4-8 часов); 4) период замедления (8-24 часа); 5) период твердения [1]. При высокой координации атомов Са в решетках силикатов портландцемента наблюдается нерегулярное строение координационных многогранников в цементном тесте, и в материале в большом количестве встречаются зоны с переменной концентрацией зарядов ионов, которые являются источниками топохимических реакций гидратации частиц на поверхности раздела. Продукты начальной реакции образуют защитную мембрану. Негидратированные цементные зерна покрываются оболочками гелеобразных новообразований. В период ускорения - замедления химических реакций гидратирования формируются решетки со стабильной фазой [2-4]. На химическую активность оказывает существенное влияние упорядоченность, дефектность фаз минералов, плотность удельной поверхности, пористость скелета твердой фазы, доля и содержание влаги, температура изотермического твердения. Механизмы твердения цементного камня в существенной степени оказываются индивидуальными на различных стадиях. К осложняющим факторам относится также то, что клинкерные минералы в цементах представлены в виде твердых растворов, а не чистых химических соединений. Для предсказания модельных эффективных

прочностных характеристик, упругих модулей, теплопроводности, движения влаги, пористости и т.д. в бетонах необходимы данные о количественном фазовом составе цементного камня. Представляется актуальным исследование количественного состава фаз цементного камня в зависимости от времени и температуры твердения, и который не осложнен добавками различного типа.

Схема изотермического твердения цементного камня приведена на рис.1.

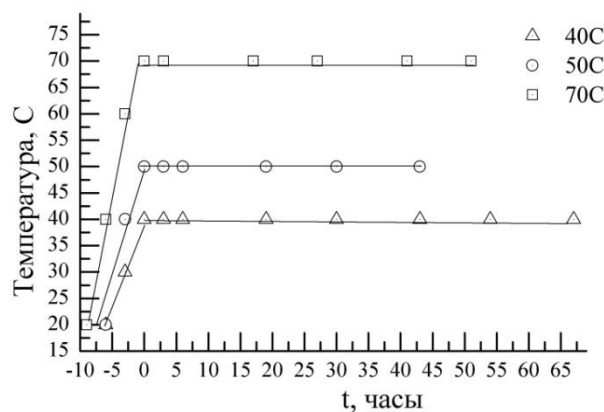


Рис. 1. Схема изотермического твердения цементного камня
при температурах $T=40^{\circ}\text{C}$, 50°C , 70°C

Цементное тесто разогревалось до начала изотермического твердения при 40, 50 и 70 °C в течение 6, 9 часов соответственно. В данной схеме к началу изотермического твердения в портландцементе будут наблюдаться интенсивные процессы структурирования. Рентгеноструктурные исследования образцов с плоской поверхностью проводились на ДРОН4 – 07, который был модифицирован к цифровой обработке сигнала. Съемки производились на медном излучении (K_{α}) по схеме Брегга - Бретано с шагом $0,02^{\circ}$, временем экспозиции в точке 1 сек и в угловом диапазоне $16^{\circ}-81^{\circ}$. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 кВ, ток пучка 25 мА. При температуре прогрева 40 °C были выбраны следующие значения времени: $t = 0, 3, 6, 19, 30, 43, 54, 67$ часов. При температуре прогрева 50 °C – $t = 0, 3, 6, 19, 30, 43$ часов. При температуре прогрева 70 °C – $t = 0, 3, 17, 27, 41, 51$ часов.

В количественном фазовом анализе (КФА) методом Ритвельда оценивается вклад интенсивностей отдельных решеток минералов в интегральную интенсивность нелинейным методом наименьших квадратов разности интегральных и экспериментальных интенсивностей рентгеновского излучения в зависимости от вариации профильных, структурных параметров решеток фаз.

В табл. 1 приведены номера эталонных карточек базы COD, которые использовались для КФА, химические формулы, имя, число атомов и пространственный класс.

КФА при $T = 40^{\circ}\text{C}$ показали, что в цементном камне доминируют фазы Tobermorite, Deliate, $\text{O}_{20}\text{Si}_4\text{Ca}_7$ до 3 часов твердения, и при дальнейшем твердении. В интервале времени твердения $t = 3-30$ часов существенно возрастает доля фазы Afwillite, и с дальнейшим увеличением времени ее доля существенно снижается. После 67 часов в камне доминируют фазы Tobermorite, Deliate, Reinhardbraunsite и $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$. Фаза Afwillite в существенно степени оказывается неустойчивой.

Таблица 1

КФА цементного камня в исходном состоянии, $t = 0$ часов твердения

N	Номер карты	Хим. формула	Хим. имя	Число атомов	Кристаллическая система и класс
1	96-900-2246	$\text{Ca}_3\text{HO}_9\text{Si}_3$	Tobermorite	30	P1, Triclinic
2	96-901-3985	$\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$	Afwillite	84	P1, Triclinic
3	96-900-9534	$\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$	Deliate	44	P1, Triclinic
4	96-100-1769	$\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$	Calcium hydroxide	12	P-3m1, trigonal
5	96-152-9965	$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$	40	2/m, monoclinic
6	96-900-1777	$\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{H}_{12}\text{O}_{12}$	Katoit	263	m-3m, Cubic
7	$\text{O}_{12}\text{Al}_{2,8}\text{H}_{10}\text{Ca}_3$	$\text{O}_{96}\text{Al}_{2,8}\text{H}_{10}\text{Ca}_3$	Hydrogarnet	203	m-3m, Cubic
8	96-901-1877	$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	Reinhardbraunsite	40	2/m, monoclinic

При температуре $T = 50^\circ\text{C}$ в цементном камне на начальном этапе доминируют фазы Tobermorite, Deliate, Afwillite. В процессе твердения доля фаз Tobermorite, Deliate, $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$ последовательно возрастает. Начальная высокая доля фазы $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$ с ростом времени твердения существенно снижается. Происходит ее перераспределение в фазу $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$. После 54 часов твердения возрастает доля Calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Вклад остальных фаз в интегральную интенсивность оказывается небольшим.

При температуре $T = 70^\circ\text{C}$ на начальных стадиях в цементном камне доминирует Afwillite. Ее доля оказывается высокой до начала изотермического отжига. В процессе изотермического отжига доля фазы Afwillite постепенно снижается до 26,76%, и возрастает доля фаз Tobermorite, Deliate, $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$ до 20,33%. Необходимо отметить, что содержание фазы Afwillite в цементном тесте является неоднородным. Вклад остальных фаз в интегральную интенсивность оказывается небольшим на всех этапах твердения цементного камня.

Из анализа результатов КФА следует, что при взаимодействии алита с водой образуются гидросиликаты $\text{Ca}_3\text{HO}_9\text{Si}_3$ (Tobermorite), $\text{O}_{26}\text{Si}_6\text{Ca}_{12}$ ($\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$), $\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$ (Afwillite). Время и температура изотермического твердения оказывает существенное влияние на количественное содержание гидросиликатов.

Таким образом, процесс твердения цементного камня оказывается сложным. Время и температура отжига оказывают существенное влияние на количественное содержание гидросиликатов цементного камня. Показано, что к основным фазам относятся фазы Tobermorite, Deliate, $m\text{Ca}_n\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$, где $m = 5$ или 3, а $n = 3$ или 1. Гидросиликаты Tobermorite, Deliate находятся на стадии насыщения, об этом свидетельствуют данные по энергии решеток фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов Ю.М. Технология бетона. – М.: Издательство АСВ, 2003. – 500 с.
2. Вовк А.И. Гидратация C_3S и структура C-S-H-фазы: новые подходы, гипотезы и данные // Цемент и его применение. – 2012. – №3. – С. 89–92.
3. Тейлор Х. Химия цемента. – М.: Издательство Мир. – 1996. – 560 с.
4. Теория цемента / Под ред. А.А. Пашенко. – К.: Будивельник. 1991. – 168 с.